

WPI Acc No: 79-00322B/197701

Hardenable coating compsn. - comprises polyethylene-alkyl polyacrylate copolymer and hydrated aluminium oxide treated with alk(en)yl or alkynyl silane for wire insulation

Patent Assignee: UNION CARBIDE CORP (UNIC)

Inventor: AMEMBAL A; SCHOBBER D L

Number of Countries: 007 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
DE 2826221	A	19781221					197901 B
BE 868132	A	19781215					197903
SE 7806929	A	19790115					197905
JP 54006042	A	19790117					197908
FR 2394574	A	19790216					197912
GB 1586997	A	19810325					198113
IT 1098334	B	19850907					198652
IT 1098338	B	19850907					198652

Priority Applications (No Type Date): US 77807019 A 19770616; US 77807018 A 19770616

Abstract (Basic): DE 2826221 A

Coating compsn. contains an ethylene-alkyl acrylate copolymer (I) and hydrated Al₂O₃ (II) which has been treated with ≥ 1 silane (III) RaSiX₄-a (where R is lower alk(en)yl or lower alkynyl, X is 1-20C alkoxy and a is 1 or 2).

(III) is pref. vinyl-tris(beta-methoxyethoxy)-silane and is used in an amt. of 0.5-5 pts. per 100 pts. (II). (II) is used in amt. of 80-400 pts. per 100 pts. (I). (I) contains 5-18, pref. 5-10% alkyl acrylate pref. Et acrylate.

The compsn. has improved flexibility, resistance to scorching and resistance to mechanical deterioration due to clamps or dips.

Derwent Class: A14; A17; A82; E11; E33; G02; X12

International Patent Class (Additional): C08K-003/22; C08K-005/54; C08L-023/08; C09D-003/81; H01B-003/18

51

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

Int. Cl. 2:

C 09 D 3/81

C 09 D 3/82

C 09 D 3/76

DE 28 26 221 A 1

11

Offenlegungsschrift 28 26 221

21

Aktenzeichen:

P 28 26 221.7-43

22

Anmeldetag:

15. 6. 78

43

Offenlegungstag:

21. 12. 78

31

Unionspriorität:

22 33 31

16. 6. 77 V.St.v.Amerika 807018 16. 6. 77 V.St.v.Amerika 807019

54

Bezeichnung:

Härtbare Überzugszusammensetzungen

71

Anmelder:

Union Carbide Corp., New York, N.Y. (V.St.A.)

74

Vertreter:

Wirth, P., Dipl.-Ing.; Dannenberg, G.E.M., Dipl.-Ing.;
Schmied-Kowarzik, V., Dr.; Weinhold, P., Dr.; Gudel, D., Dr.;
Pat.-Anwälte, 6000 Frankfurt u. 8000 München

72

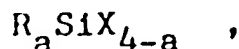
Erfinder:

Amembal, Amar, Edison; Schober, Donald Lincoln, Bele Mead;
N.J. (V.St.A.)

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Härtbare Überzugszusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Äthylen/Alkylacrylat-Mischpolymer und hydratisiertes Aluminiumoxyd, welches mit wenigstens einem Silan der folgenden Formel



worin R ein niederes Alkyl, niederes Alkenyl bzw. niederes Alkinyl, X eine Alkoxygruppe mit etwa 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und a 1 oder 2 bedeutet, behandelt worden ist, umfaßt.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Silan verwendet worden ist, in dem Substituent R = niederes Alkenyl und a = 1 bedeutet.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, das als Silan Vinyl-tris(beta-methoxyäthoxy)-silan verwendet worden ist.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Silan in einer Menge von etwa 0,5 bis 5,0 Teile je 100 Teile hydratisiertes Aluminiumoxyd verwendet worden ist.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das hydratisierte Aluminiumoxyd in einer Menge von etwa 80 bis 400 Teile je 100 Teile in dem Äthylen/Alkylacrylat-Mischpolymer anwesend ist.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Äthylen/Alkylacrylat-Mischpolymer etwa $\geq 5\%$ bis $\leq 18\%$, insbesondere $\geq 5\%$ bis $\leq 10\%$, an Alkylacrylat enthält, wobei das Alkylacrylat, vorzugsweise Äthylacrylat ist.

PATENTANWÄLTE

2826221

Dipl.-Ing. P. WIRTH · Dr. V. SCHMIED-KOWARZIK

Dipl.-Ing. G. DANNENBERG · Dr. P. WEINHOLD · Dr. D. GÜDEL

TELEFON (089) 335024
335025

2

SIEGFRIEDSTRASSE 8
8000 MÜNCHEN 40

UNION CARBIDE CORPORATION
270 Park Avenue
New York, N.Y. 10017 / USA

Härthare Überzugszusammensetzungen.

Die Erfindung bezieht sich auf eine härtbare Zusammensetzung für elektrische Isolierungen auf der Grundlage eines Mischpolymers aus Äthylen/Alkylacrylat, das ein Füllmittel aus hydratisiertem Aluminiumoxyd enthält, welches mit wenigstens einem Silan behandelt wurde.

Isolierende Zusammensetzungen, die für elektrische Drähte und Kabel verwendet werden, werden in vielen Fällen aus Zusammensetzungen hergestellt, die auf einem vulkanisierbaren oder vernetzten Äthylenpolymer basieren.

In der US-Patentschrift 3 832 326 werden vernetzbare Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerzusammensetzungen beschrieben, die silanbehandelte hydratisierte anorganische Füllmittel enthalten, insbesondere hydratisiertes Aluminiumoxyd. Diese Mischpolymerzusammensetzungen werden als Schutzüberzug für elektrische Leiter, wie z.B. Drähte für Bauzwecke, für Geräte und für Automobile verwendet, um verbesserte Hitze- und Flammbeständigkeit zu erreichen.

Bei der Verwendung von Drähten mit Schutzüberzügen, wie z.B. für Geräte und Automobile, muß die Isolierung flexibel sein, da die Kabel auch an bewegliche Teile angeschlossen sein können. Zusammensetzungen für Schutzüberzüge nach dem Stand der Technik, die auf Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymeren basieren, besitzen eventuell nicht die erforderliche Flexibilität für eine geeignete Anwendung als Geräte- und Autodrähte.

Um die auf Äthylen-Mischpolymeren basierenden Zusammensetzungen zu bearbeiten und sie als Isolierung auf die elektrischen Leiter der Drähte und Kabel aufzutragen, ist es im allgemeinen notwendig, die Komponenten der Zusammensetzung bei hohen Temperaturen zu mischen und diese, wiederum bei hohen Temperaturen, auf den elektrischen Leiter durch Strangpressen aufzubringen. Wenn bestimmte Füllmittel in Kombination mit Zusammensetzungen, die auf der Grundlage von Äthylen-Mischpolymeren verwendet werden, wird

Aufgabe der Erfindung ist es weiterhin, eine flexible Isolierung für elektrische Drähte und Kabel, hauptsächlich Geräte- und Auto-drähte, zu schaffen, die gegen Ansenzen und gegen mechanische Beeinträchtigung durch Klemmen widerstandsfähig ist, wobei Zugfestigkeit, Dehnbarkeit, Sprödigkeitstemperatur, Verarbeitungseigenschaften und verminderte Entflammbarkeit erhalten bleiben.

Diese und andere Aufgaben der vorliegenden Erfindung werden verwirklicht, indem man Füllmittel aus hydratisiertem Aluminiumoxyd, die mit mindestens einem Silan behandelt worden sind, in einer Zusammensetzung verwendet, die auf einem Mischpolymer aus Äthylen/Alkylacrylat basiert.

Die erfindungsgemäße härtbare Zusammensetzung umfaßt:

Ein Äthylen/Alkylacrylat-Mischpolymer; etwa 80 bis 400 Teile, vorzugsweise etwa 100 bis 150 Teile (pro 100 Teile des Äthylen/Alkylacrylat-Mischpolymers) hydratisiertes Aluminiumoxyd, das mit etwa 0,5 bis 5,0 Teilen, vorzugsweise mit etwa 1,0 bis 3,0 Teilen (pro 100 Teile Füllmittel) mindestens eines Silans behandelt worden ist.

Eine andere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist eine härtbare Zusammensetzung, die ein Mischpolymer aus Äthylen/Alkylacrylat, das ≥ 5 ^{/Gew. %} bis ≤ 18 Gew.% Äthylacrylate, und die vorzugsweise hydratisiertes Aluminiumoxyd enthält, und zwar in einer Menge von etwa 80 bis 400 Teilen, insbesondere etwa 100 bis 150 Teilen (pro 100 Teile des Äthylen/Alkylacrylat-Mischpolymers), wobei das Aluminiumoxyd mit etwa 0,5 bis 5,0 Teilen, vorzugsweise etwa 1,0 bis 3,0 Teilen, (pro 100 Teile des Füllmittels) wenigstens eines Silans behandelt worden ist, umfaßt.

Insbesondere die letztgenannte Ausführungsform der Erfindung führt zu Materialien, die gegenüber mechanischer Beeinträchtigung durch Klemmen widerstandsfähig sind. Die erfindungsgemäß verwendeten Mischpolymere umfassen Einheiten, die dem Äthylen und einem Alkylester der Acrylsäure entsprechen. Alkylacrylester

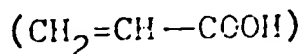
damit die gesamte Zusammensetzung anfällig für ein Ansengen während der Bearbeitung unter hohen Temperaturen, die vor der Vulkanisierung der Zusammensetzung auf den elektrischen Leiter erfolgt. Das Ansengen bewirkt praktisch eine vorzeitige Vulkanisierung der isolierenden Zusammensetzung. Diese vorzeitige Vulkanisierung tritt gewöhnlich in dem Zylinder oder im Kopf der Strangpresse ein, in der die isolierende Zusammensetzung bei erhöhten Temperaturen bearbeitet wird, ehe sie auf den elektrischen Leiter durch Strangpressen aufgebracht wird und noch vor der beabsichtigten Vulkanisierung. Wenn eine isolierende Zusammensetzung in der Strangpresse angesengt wurde, weist diese Zusammensetzung Mängel in Form von Sprüngen und Unebenheiten der Oberfläche der Isolierung sowie Klumpen oder Oberflächenfalten, die durch Gelteilchen in der Extrusionsmasse verursacht wurden, auf. Weiterhin kann übermäßiges Ansengen soviel Druck in der Extrusionsvorrichtung erzeugen, der einen Stillstand des gesamten Extrusionsvorganges erforderlich macht.

Eine andere wichtige Eigenschaft, die isolierte Geräte- oder Automobilkabel besitzen müssen, ist die Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Beeinträchtigung durch Klemmen. Das heißt, die Isolierschicht, die den Draht umgibt, muß dem mechanischen Druck der Klemme widerstehen können, wenn ein Draht von einer Klemme umschlossen wird.

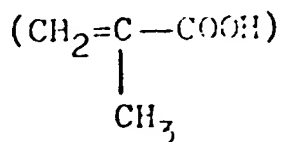
Erfindungsgemäß wurde festgestellt, daß härtbare Zusammensetzungen auf der Grundlage von Mischpolymeren aus Äthylen/Alkylacrylat, die ein Füllmittel aus hydratisiertem Aluminiumoxyd enthalten, welches mit mindestens einem Silan behandelt wurde, viele Vorteile gegenüber früher verfügbaren Zusammensetzungen bieten, wie z.B. erhöhte Flexibilität und eine Widerstandsfähigkeit der elektrischen Isolation gegen Ansengen.

Aufgabe dieser Erfindung ist es, gegen Ansengen widerstandsfähige, härtbare Zusammensetzungen zu schaffen, die auf Äthylen/Alkylacrylat-Mischpolymerzusammensetzungen mit Füllmittel basieren.

bezeichnet erfindungsgemäß einen Alkylester einer Acrylsäure, wie er in "Acrylic Resins" von Milton B. Horn, S. 15 ff. unter dem Untertitel "Monomer Chemistry" beschrieben wird, worunter Alkylester von sowohl nicht substituierter Acrylsäure



als auch einfache alpha-substituierte Acrylsäure, wie Acrylsäure mit einem niederen Alkyl-Substituenten, z.B. Methacrylsäure



fallen. Besonders geeignete Acrylester für die Bildung des Mischpolymers sind z.B. Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, Hexyl-, t-Butyl-, 2-Äthylhexyl-, Decyl-, Lauryl- und Stearylester der Acryl- oder Methacrylsäure. Der Alkylanteil der Alkylacrylatverbindung kann gegebenenfalls auch bestimmte einfache Substituenten haben, die die Bildung des Mischpolymers praktisch nicht stören und auch dessen gewünschte Eigenschaften nicht verändern. Bevorzugte Alkylester sind die niederen Alkylester der einfachen Acrylsäureverbindungen, z.B. Methyl-, Äthyl- und Butylacrylat sowie -methacrylat.

Das bevorzugte Mischpolymer ist ein Äthylen/Äthylacrylat-Mischpolymer, das etwa 5 bis 40 Gew.% Äthylacrylat enthält. Ein besonders bevorzugtes Mischpolymer ist ein Äthylen/Äthylacrylat-Mischpolymer, das etwa 10 bis 20 Gew.% Äthylacrylat enthält. Ein anderes, besonders bevorzugtes Mischpolymer ist ein Äthylen/Äthylacrylat-Mischpolymer, das ≥ 5 bis ≤ 18 Gew.% Äthylacrylat enthält.

Die Äthylen/Alkyl-Mischpolymere haben im allgemeinen eine Dichte (ASTM 1505 Testvorschrift konditioniert wie in ASTM D-148-72) von etwa 0,92 bis 0,94 und einen Schmelzindex von etwa 1 bis 50 Dezigramm pro Minute.

Die Äthylen-Polymeren können durch Bestrahlung mit Elektronenstrahlen hoher Energie oder durch Verwendung chemischer Härtungsmittel gehärtet werden.

Die Technik der Vernetzung durch Elektronenstrahlen ist hoch entwickelt und dem Fachmann allgemein bekannt.

Als chemisches Härtungsmittel wird vorzugsweise ein organisches Peroxyd verwendet. Zu organischen Peroxyden, die erfindungsgemäß verwendet werden können, zählen alle organischen Peroxyde, die freie Radikale freisetzen, um die Vernetzung des Äthylen-Polymers unter den für die Zusammensetzung angewendeten Vernetzungsbedingungen zu bewirken.

Organische Peroxydverbindungen können einzeln oder in Kombination miteinander verwendet werden.

Die bevorzugten organischen Peroxydverbindungen, die in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendet werden können, können allgemein als solche definiert werden, bei denen jedes Sauerstoffatom jeder Peroxydgruppe direkt an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist, dessen übrige Valenzen an Kohlenwasserstoffgruppen, nämlich Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- bzw. Aralkylgruppen, gebunden sind. Peroxyde dieser Art sind allgemein beschrieben in der US-Patentschrift 2 888 424. Beispiele organischer Peroxydverbindungen, die in erfindungsgemäßen vulkanisierbaren Zusammensetzungen verwendet werden können, umfassen:

Di- α -cumyl-peroxyd

2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)-hexin-3

2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)-hexan

t-Butylcumylperoxyd

Di-t-butylperoxyd

α , α' -Bis(t-butylperoxy)-p-di-isopropyl-benzol

2,5-Dimethyl-2,5-di(benzoylperoxy)-hexan

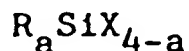
t-Butyl-peroxy-isopropyl-carbonat

Darüberhinaus sind auch organische Hydroperoxyd-Verbindungen, wie sie in den US-Patentschriften 3 954 907 und 4 018 852 beschrieben sind, und auf deren Offenbarung hier ausdrücklich verwiesen werden soll, zur erfindungsgemäßen Verwendung geeignet. Auch Vernetzungshilfsmittel ("Boosters") für Peroxyde, wie Allylverbindungen, z.B. Triallylcyanurat, können verwendet werden.

Die organischen Peroxydverbindungen werden in den Zusammensetzungen in zur Vernetzung ausreichenden Mengen verwendet, sie können im Bereich von etwa 0,1 bis 8,0, vorzugsweise von etwa 0,3 bis 5,0 Gew.%, der organischen Peroxydverbindung pro 100 Gew.-Teile des Äthylenpolymers liegen.

Das erfindungsgemäß verwendete hydratisierte Aluminiumoxyd als Füllmittel ist im Handel in verschiedenen Formen und Qualitäten erhältlich. Das hydratisierte Aluminiumoxyd-Füllmittel kann eine durchschnittliche Teilchengröße von 0,5 bis 50 Micron besitzen. Für eine maximale Flammfestigkeit und optimale Dispersion ist dieser Bereich im allgemeinen wünschenswert.

Das Silan, das erfindungsgemäß verwendet werden kann, hat die folgende Formel:

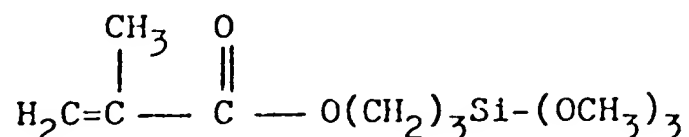


worin R ein niederes Alkyl, niederes Alkenyl bzw. niederes Alkynyl, X eine Alkoxygruppe mit etwa 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und a 1 oder 2 bedeuten. Der Begriff "Nieder" bezieht sich hier auf Gruppen mit etwa 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

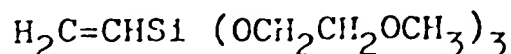
Spezielle Beispiele solcher Silane umfassen Methyltriäthoxy-, Methyltris-(2-methoxyäthoxy)-, Dimethyldiäthoxy-, Alkyltrimethoxy-, Vinyltris-(2-methoxyäthoxy)-, Vinyltrimethoxy- und Vinyltriäthoxysilan.

Bevorzugte Silane sind folgende:

Gamma-Methacryloxypropyltrimethoxysilan



und Vinyl-Tris-(beta-methoxyäthoxy)-silan



Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen umfassen vorzugsweise auch von etwa 0,01 bis 3,0, insbesondere von etwa 0,05 bis etwa 1,0, Teile eines oder mehrerer geeigneter Hochtemperatur-Antioxydantien pro 100 Teile des Äthylenpolymers.

Diese Antioxydantien sind vorzugsweise sterisch gehinderte Phenole oder Amine. Solche Verbindungen sind z.B.

1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol,

1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-5-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)trion,

Tetrakis-[methylen-3-(3',5-di-t-butyl-4'-hydroxy-phenyl)-propionat]/methan und

Di(2-methyl-4-hydroxy-5-t-butyl-phenyl)sulfid.

Polymerisiertes 1,2-Dihydro-2,2,4-trimethylchinolin kann ebenfalls verwendet werden.

Die Antioxydantien können einzeln oder jeweils in Kombination verwendet werden.

Zusätzlich zu dem Äthylen/Alkylacrylat-Mischpolymer und dem silanbehandelten, hydratisierten Aluminiumoxyd-Füllmittel können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auch andere Hilfsmittel enthalten, die normalerweise für härtbare Zusammensetzungen zur elektrischen Isolation verwendet werden.

Diese anderen Hilfsmittel umfassen z.B. Härtungsmittel, Antioxydantien, andere Füllmittel, Flußmittel, Keimbildungsmittel für Blasverfahren, UV-Stabilisatoren, Farben und Farbstoffe, Volt-Stabilisatoren, Metall-Deaktivatoren, Kupplungsmittel und Schmiermittel, wie z.B. Fettsäureseifen oder deren Metallderivate. Solche Stoffe sind auch wichtig, um die Abstreifeigenschaften der Drahtisolierungen zu verbessern, sodaß es dem Verbraucher möglich ist, die Isolierung leicht vom Draht abziehen, Verbindungen zu erleichtern und Endkontaktstellen zu schaffen. Geeignete Seifen sind z.B. Erdalkalimetallsalze von Fettsäure. Eine bevorzugte Seife ist Calciumstearat. Weitere Beispiele geeigneter Schmiermittel umfassen z.B. die Erdalkalimetallsalze und Aluminiumsalze der Stearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure und anderer Fettsäuren, die für diesen Zweck bekannt sind, wie auch Silikonöl usw.

Diese Hilfsmittel werden in Mengen verwendet, die geeignet sind, die gewünschte Wirkung in der Endzusammensetzung zu erbringen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzung können auch mit anderen Polymeren als dem Äthylen/Acrylat-Mischpolymer gestreckt oder gefüllt werden, welche mit diesem verträglich sind, d.h. mit dem Äthylen/Alkylacrylat-Mischpolymer physikalisch vermischt oder "legiert" werden können. Die so erhaltene Zusammensetzung sollte wenigstens etwa 30 Gew.% (bezogen auf das Gesamtgewicht der Endzusammensetzung) an Äthylen/Alkylacrylat-Mischpolymer aller in der Zusammensetzung verwendeten Polymere enthalten. Einige andere Polymere, die verwendet werden können, sind z.B. Polyvinylchlorid und Polypropylen.

Die Gesamtmenge der verwendeten Hilfsmittel liegt zwischen etwa 0 bis 60 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Alle Komponenten der vorliegenden Erfindung werden gewöhnlich vor ihrer Eingabe in die Extrusionsvorrichtung, von wo aus sie dann auf den elektrischen Leiter durch Strangpressen aufgebracht

werden, zusammengemischt oder formuliert. Das Äthylen/Alkylacrylat-Mischpolymer und die anderen erwünschten Bestandteile können mittels eines beliebigen technischen Verfahrens zusammengemischt werden, das üblicherweise zum Mischen und Formulieren von Thermoplasten zu homogenen Massen verwendet wird.

Das genannte Silan und das hydratisierte Aluminiumoxyd können derart vermischt werden, daß das Silan einen festen Überzug auf der Oberfläche des Aluminiumoxyds bildet. Danach werden das Silan/Füllmittel und die anderen zusätzlichen Bestandteile dem Polymer zugegeben und damit gemischt. Der Temperaturanstieg während des Mischvorganges sollte sorgfältig kontrolliert werden, damit das Peroxyd nicht vor der Fertigstellung der Mischung aktiviert wird. Es kann aber auch ein Grundansatz, der das Polymer und das Aluminiumoxyd-Füllmittel und gegebenenfalls einige oder alle anderen Bestandteile enthält, zu der Hauptmenge des Polymers zugegeben werden. Bei diesem Verfahren ist es jedoch wichtig, kein Stearat zuzugeben, damit zunächst das Füllmittel mit einem Silanüberzug versehen wird. Gleichzeitige Zugabe von Silan und Stearat ergibt allgemein minderwertige mechanische Eigenschaften.

Wenn das Äthylen/Alkylacrylat-Mischpolymer nicht in Pulverform verfügbar ist, kann die Zusammensetzung hergestellt werden, indem man das Polymer in eine Mühle gibt, in der es bearbeitet wird, bis es ein Band um die Walze formt, wonach dann eine Mischung der verbleibenden Bestandteile zugegeben wird und das Mischen fortgeführt wird, bis man eine innige Mischung erhält. Die Walzen werden vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 150°C gehalten, die unter der Zersetzungstemperatur der Peroxydverbindung(en) liegt. Die Zusammensetzung wird in Form einer Platte aus der Mühle genommen und dann üblicherweise in würfelartige Stücke geformt, die für die weitere Verarbeitung geeignet sind.

Nachdem die verschiedenen Komponenten der erfindungsgemäßen Zusammensetzung gleichmäßig zusammengemischt und gepreßt wurden,

werden sie nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in einer konventionellen Strangpresse bei etwa 120 bis 160°C weiter verarbeitet.

Nachdem die erfindungsgemäße Zusammensetzung auf einen Draht, ein Kabel oder ein anderes Substrat aufgepreßt wurde, wird sie bei einer erhöhten Temperatur von $\geq 180^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise bei ≥ 215 bis 230°C , unter Verwendung konventioneller Vulkanisierverfahren vulkanisiert.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiele 1-2

Die Zusammensetzungen für diese Beispiele wurden hergestellt, indem alle Bestandteile in einem Banburymischer vermischt wurden.

Die Ansätze für diese Zusammensetzungen sind in Tabelle I dargestellt.

Tabelle I

	<u>1</u>	<u>2</u>
Äthylen/Äthylacrylat-Mischpolymer (a)	43,2	42,7
Hydratisiertes Aluminiumoxyd	55,0	55,0
Vinyl-tris-(beta-methoxyäthoxy)silan	-	1,5
Antioxydant (b)	0,8	0,8
Triallylcyanurat	0,5	0,5
Peroxyd (c)	0,5	0,5
	<u>100</u>	<u>100</u>

a) 17-20 Gew.% Äthylacrylat, Schmelzindex 4,5;

b) polymerisiertes 1,2-Dihydro-2,2,4-trimethylchinolin;

c) α, α' -Bis-(t-butyl-peroxy)-diisopropylbenzol.

Die Zusammensetzungen nach Tabelle I wurden zu Versuchsproben, wie sie die folgenden Testverfahren erfordern, verarbeitet und den folgenden Tests unterzogen: Zugfestigkeit und Dehnbarkeit: ASTM-D412-68.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle II zusammengefaßt.

Tabelle II

Nach 1-wöchiger Alterung
bei 150°C

Am Anfang

<u>Beispiel</u>	<u>Zugfestigkeit (at)</u>	<u>Dehnbarkeit (%)</u>	<u>Zugfestigkeit (at)</u>	<u>Dehnbarkeit (%)</u>
1	72	160	99	183
2	136	200	140	203

- ~~13~~ -
14

2826221

Die Ergebnisse zeigen, daß die Zugabe des Silans zu der Formulierung sowohl die ursprüngliche Zugfestigkeit und Dehnbarkeit als auch die Zugfestigkeit und Dehnbarkeit nach Alterung bei Hitze erhöhen.

Beispiele 3-8

Die Zusammensetzungen für diese Beispiele wurden hergestellt, indem alle Bestandteile (ausgenommen Stearat) in einem Banbury-mischer vermischt wurden. Die Bestandteile wurden innig vermischt nach dem Schmelzen des Harzes wurde das Calciumstearat der Mischung zugegeben. Das Stearat wurde zuletzt zugegeben, um vorher ein Überziehen des hydratisierten Aluminiumoxyd-Füllmittels mit dem Silan zu erreichen.

Die Formulierung der Zusammensetzung ist in Tabelle III angegeben.

Tabelle III

Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymer:

- 1) 28 Gew. % Vinylacetat; Schmelzindex 20,0
- 2) 10 Gew. % Vinylacetat; Schmelzindex 3,0
- 3) 18 Gew. % Vinylacetat; Schmelzindex 2,5

<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>
41,80	---	---	---	---	---
---	41,80	---	---	---	---
---	---	41,80	---	---	---

Äthylen-Äthylacrylat-Mischpolymer:

- 1) 18 Gew. % Äthylacrylat; Schmelzindex 4,5
- 2) 18 Gew. % Äthylacrylat; Schmelzindex 1,5
- 3) 18 Gew. % Äthylacrylat; Schmelzindex 21,0

---	---	---	42,13	---	---
---	---	---	---	42,13	---
---	---	---	---	---	42,13

- 8 Hydratisiertes Aluminiumoxyd
- 9 Vinyl-tris-(beta-methoxyäthoxy)-silan
- 10 Calciumstearat
- 5 Antioxyden (a)
- 1 Triallylcyanurat
- 1 Peroxyd (b)

54,71	54,71	54,71	54,22	54,22	54,22
1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
1,00	1,00	1,00	0,80	0,80	0,80
0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85
0,32	0,32	0,32	0,50	0,50	0,50
0,32	0,32	0,32	0,50	0,50	0,50
100	100	100	100	100	100

- (a) Polymerisiertes 1,2-Dihydro-2,3,4-trimethylchinolin;
- (b) 1,2-Bis(t-butylperoxy)-diisopropylbenzol

Die Zusammensetzungen nach Tabelle III wurden zu Versuchsproben, wie sie für die folgenden Testverfahren erforderlich sind, verarbeitet und den folgenden Tests unterzogen:
Zugfestigkeit und Dehnbarkeit: ASTM-D412-68

Monsanto-Rheometer-Härtung

Dieses Testverfahren wird in der US-Patentschrift 4 018 852 veröffentlicht. Figur 1 der genannten Patentschrift zeigt die typische Monsanto-Rheometer-Kurve. Der optimale Härungsgrad (höchste Vernetzungsdichte) wird mit H bezeichnet und in cm-kg am Verdrehungsmoment auf dem Rheometer-Testgerät gemessen. Ein höherer Wert von H entspricht einer höheren Vernetzungsdichte.

Die Zeit (in Minuten), die erforderlich ist, um 90% der maximalen Härung (H) zu erreichen, wird mit C_t bezeichnet. Der Zeitpunkt des Ansengens, S_t , wird als der Zeitpunkt (in Minuten) definiert, bei welchem die Kurve auf dem Rheometer ^{den Wert} von 11,52 cm-kg des Verdrehungsmomentes der aufsteigenden Kurve erreicht.

Im allgemeinen ist man daran interessiert, die maximale Härung (H) so schnell wie möglich zu erreichen. Mit anderen Worten, eine kurze C_t ist erwünscht. Gleichzeitig ist es erwünscht, daß S_t so lang wie möglich ist, da eine längere S_t -Zeit bedeutet, daß die vulkanisierbare Zusammensetzung mit größerer Geschwindigkeit oder bei höherer Temperatur verarbeitet werden kann. Das heißt, sie neigt weniger zum Ansengen.

Brabender-Sengzeit

Eine konstante Gewichtsmenge des Materials wird in einen Brabendermischer gegeben, der eine konstante Temperatur von 150°C bei 40 UpM hat und zweckmäßig so eingestellt wurde, daß eine Messung des Verdrehungsmomentes des Materials fortlaufend vorgenommen werden kann.

Wenn das Material 135°C erreicht, beginnt die Messung des Verdrehungsmomentes mit einem "Brabender-Plastograph-Rekorder".

Das Verdrehungsmoment vermindert sich laufend, bis ein beträchtlicher Grad der Vernetzung auftritt; zu diesem Zeitpunkt beginnt der Meßwert des Verdrehungsmomentes anzusteigen. Zu dem Zeitpunkt, an welchem die Kurve den Nullpunkt schneidet, wird angenommen, daß das Ansengen stattgefunden hat. Die Breite einer schüsselförmigen Kurve des Plastograph-Rekorders gibt die Messung der Sengzeit in Minuten an. Je breiter die Kurve geöffnet ist, umso geringer ist das Ansengen.

1% Sekanten-Modul

ASTM-D882-75E. Je niedriger das Sekanten-Modul, umso flexibler ist der Überzug des Drahtes.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle IV aufgezeigt.

Tabelle IV

Beispiel	Am Anfang		Monsanto-Rheometer		Brabender-Sengzeit (Min.)	Sekanten-Modul des Grundharzes (kg/cm ²)	Sekanten-Modul der Verbindung (kg/cm ²)
	Zugfestigkeit (at)	Dehnbarkeit %	H	Ct (Min.)			
3	145,5	243	136	4,9	8,4	223,6	843,6
4	139,9	213	94	5,7	4,5	645,4	1997
5	153,3	267	131	4,5	4,2	377,5	1322
6	145,5	210	115	5,7	5,5	374,7	906,9
7	149,7	213	122	5,6	3,3	411,3	1139
8	124,4	203	99	6,6	6,7	326,9	1040

Die Daten in dieser Tabelle zeigen, daß sowohl die auf dem Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymer als auch die auf dem Äthylen/Äthylacrylat-Mischpolymer basierenden Harze vergleichbare Zugfestigkeitswerte besitzen: eine etwas größere Dehnbarkeit wird mit dem Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymer erreicht, und eine etwas längere Härtingszeit entsteht mit dem Äthylen/Äthylacrylat-Mischpolymer (C_t). Auch zeigt die Härtingszeit an, daß beide Polymersysteme ähnliche Verarbeitungseigenschaften besitzen. Der Sekanten-Modul zeigt, daß flexiblere Formulierungen mit dem Äthylen/Äthylacrylat-Mischpolymer entstehen, was der Tatsache nicht entgegensteht, daß die Mischpolymere der Beispiele 5 (Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymer) und 6 (Äthylen/Äthylacrylat-Mischpolymer) beide fast identische Sekantenmodul-Werte des Grundharzes besitzen.

Beispiele 9-11

Die Zusammensetzung dieser Beispiele wurde entsprechend der Verfahren der Beispiele 3-8 hergestellt.

Die Formulation dieser Zusammensetzungen ist in Tabelle V aufgezeigt.

Tabelle V

	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>
Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymer (a)	43,65	-	-
Äthylen/Äthylacrylat-Mischpolymer (b)	-	41,85	41,85
Hydratisiertes Aluminiumoxyd	55,00	54,40	54,40
Vinyl-tris-(beta-methoxyäthoxy)-silan	0,50	1,50	1,50
Antioxydant (c)	0,85	0,85	-
Calciumstearat	-	0,90	0,90
Triallylcyanurat	-	0,50	0,50
Antioxydant (d)	-	-	0,85
Peroxyd (e)	0,65	0,50	0,45
Peroxyd (f)	-	-	0,19
	<u>100</u>	<u>100</u>	<u>100</u>

- 20 -
21
- a) 18 Gew.% Vinylacetat, Schmelzindex 2,5;
 - b) 17,6 Gew.% Äthylacrylat, Schmelzindex 1,2;
 - c) Polymerisiertes 1,2-Dihydro-2,2,4-trimethylchinolin;
 - d) Tetrakis-[methan-3-(3',5'-di-tertbutyl-4'-hydroxyphenyl)-propionat]-methan;
 - e) α , α' -Bis(t-butylperoxy)-diisopropylbenzol;
 - f) Di- α -cumyl-peroxyd.

Die Zusammensetzungen in Tabelle V wurden zu Versuchsproben, wie sie die folgenden Testverfahren erfordern, verarbeitet und den folgenden Tests unterzogen: Zugfestigkeit und Dehnbarkeit, ASTM-D412-68, Shorehärte D ASTM-D2240-75, Sekanten-Modul, ASTM-D882-758, Dichte ASM-D1505-68, Sprödigkeitstemperatur ASTM-D746-73, Zugfestigkeit und Dehnbarkeit (wie oben unter Alterungsbedingungen durch Hitze), Monsanto-Rheometer (wie vorstehend beschrieben), Brabender-Sengzeit (wie vorstehend beschrieben), Entflammbarkeitstests, wie beschrieben.

Die Ergebnisse sind in Tabelle VI aufgezeigt.

Beispiel

Physikalische Eigenschaften

	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>
Zugfestigkeit (at)	170,8	142,7	154,0
Dehnbarkeit %	253	233	220
Shorehärte D	47	47	49
Sekanten-Modul (at)	1336	1223	1251
Dichte g/ccm	1,406	1,398	1,419
Sprödigkeitstemperatur, °C	-55,0	-52,0	-50,5

Alterung bei Hitze

Zugfestigkeit (at), Dehnbarkeit %, 7 Tage, 158°C	182,8	158,9	168
--	-------	-------	-----

Monsanto-Rheometer

	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>
H (Härtungsgrad), cm-kg	128,6	140	140,5
S _t (Sengzeit), Minuten	1,05	1,30	1,38
C _t (Härtungszeit), Minuten	5,65	5,15	5,55
E (Wirksamkeits- faktor) = $\frac{HS_t}{C_t - S_t}$	13,65	20,52	20,19

Brabender-Sengzeit

Minuten	4,1	6,0	8,2
---------	-----	-----	-----

Entflammbarkeitstests *

SAE J 878a AUTOMOTIVE ¹	Pass	Pass	Pass
UL 738 APPLIANCE ¹	Pass	Pass	Pass
CSA APPLIANCE ¹			
Entflammbarkeitstest	Pass	Pass	Pass

¹Diese Versuche wurden mit einem mehrdrahtigen Kupferleiter (18 Gauge, 16 Drähte) mit einer Isolierung von 0,076 cm durchgeführt.

Ein Vergleich der Daten zeigt ähnliche physikalische Eigenschaften bei beiden Mischpolymersystemen, mit Ausnahme einer etwas niedrigeren Zugfestigkeit und Dehnbarkeit bei dem Äthylen/Äthylacrylat-Mischpolymer-System (Beispiele 10 und 11). Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen (Beispiele 10 und 11) zeigen jedoch größere Flexibilität, was sich in den niedrigeren Sekanten-Modulwerten zeigt. Die Monsanto-Rheometer-Werte wie auch die Brabender-Sengzeit-Werte zeigen, daß die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen (Beispiele 10 und 11) dem Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymersystem (Beispiel 9) überlegen sind, was die Widerstandsfähigkeit gegen das Ansengen betrifft. Die Werte bei Alterung durch Hitze wie auch die Entflammbarkeitswerte sind in beiden Systemen vergleichbar.

* pass = bestanden

Beispiele 12-13

Die Zusammensetzungen dieser Beispiele wurden durch die Verfahrer der Beispiele 3-8 hergestellt.

Die Formulierungen dieser Zusammensetzungen sind in Tabelle VII aufgezeigt.

Tabelle VII

	<u>12</u>	<u>13</u>
Äthylen-Äthylacrylat-Mischpolymer (a)	41,85	
Äthylen-Äthylacrylat-Mischpolymer (b)	-	41,85
Hydratisiertes Aluminiumoxyd	54,40	54,40
Vinyl-tris-(beta-methoxyäthoxy)-silan	1,50	1,50
Antioxydant (c)	0,85	0,85
Calciumstearat	0,90	0,90
Triallylcyanurat	0,50	0,50
Peroxyd (d)	0,50	0,50
	<hr/>	<hr/>
	100	100

- a) 20,35 Gew.% Äthylacrylat, Schmelzindex 4,8;
 b) 17,60 Gew.% Äthylacrylat, Schmelzindex 1,2;
 c) Polymerisiertes 1,2-Dihydro-2,2,4-trimethylchinolin;
 d) \mathcal{L} , \mathcal{L}' -Bis(t-butylperoxy)-diisopropylbenzol.

Die Zusammensetzungen in Tabelle VII wurden einem Test hinsichtlich der mechanischen Einwirkung von Klemmen (nach SAE J 878a) wie folgt unterzogen: Ein etwa 92 cm langes Kabel wurde fest über einen Metallstab (0,32 cm) gespannt und der Kraft eines gewogenen "Stahlabosses" mit einer ansteigenden Kraft von 2,27 kg/Min. ausgesetzt. In dem Augenblick, in dem die Isolierschicht durchschnitten wird und der 0,32 cm dicke Metallstab in Kontakt mit dem Leiter der Versuchsprobe gelangt, wird der Versuch unterbrochen. Für einen Draht von 18 "Gauge" Dicke mit einem Leiter-Durchmesser von etwa 0,1 cm und einer Isolierschichtdicke von 0,076 cm beträgt die niedrigste erforderliche Widerstandskraft,

um diesen Test zu bestehen, 2,21 m·kg.

Die Ergebnisse dieses Tests sind der Tabelle VIII zu entnehmen.

Tabelle VIII

Beispiel	<u>12</u>	<u>13</u>
Widerstandskraft gegen mechanische Einwirkung einer Klemme, m·kg	1,93-2	2,49-2,56

Aus den Daten der Tabelle kann entnommen werden, daß eine Zusammensetzung, die $\geq 13\%$ Äthylacrylat in dem Äthylen/Äthylacrylat-Mischpolymer enthält, eine höhere Widerstandskraft gegen mechanische Einwirkung durch Klemmen besitzt als ein Mischpolymer, welches mehr als etwa 18% Äthylacrylat enthält.